

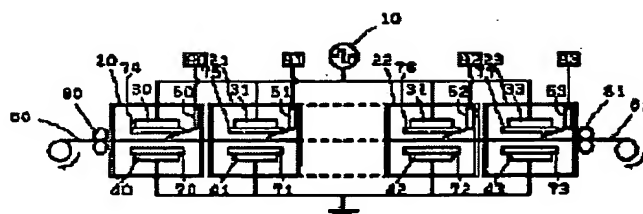
FORMATION OF LAMINATED FILM AND FORMING DEVICE THEREFOR

Patent number: JP11029873
 Publication date: 1999-02-02
 Inventor: YUASA MOTOKAZU; YARA TAKUYA
 Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD
 Classification:
 - International: C08J7/00; C23C16/50; C23C16/54; D06M10/06; H01L21/203; H01L21/31; H05H1/46; C08J7/00; C23C16/50; C23C16/54; D06M10/00; H01L21/02; H05H1/46; (IPC1-7): C08J7/00; H01L21/31; C23C16/50; C23C16/54; D06M10/06; H01L21/203; H05H1/46
 - european:
 Application number: JP19970186314 19970711
 Priority number(s): JP19970186314 19970711

Report a data error here

Abstract of JP11029873

PROBLEM TO BE SOLVED: To continuously, efficiently and economically form laminated film on the surface of a substrate in the vicinity of the atmospheric pressure by passing a substrate between several pairs of counter electrodes in which the counter faces are provided with solid dielectrics, introducing gases for treatment per electrode pair and applying a specified pulse forming electric field thereon. **SOLUTION:** The counter faces of adjacently arranged several pairs of upper and lower electrodes 30 to 33 and 40 to 43 are provided with solid dielectrics 70 to 77 with about 2 specific permittivity and about 0.05 to 4 mm thickness, and a substrate 60 such as a PE film is continuously passed therethrough. Per each electrode, gases 90 to 93 for treatment are introduced therebetween under pressure in the vicinity of the atmospheric pressure from the down stream toward the upper stream in the running direction of the substrate 60 at \geq the running rate. As this gases for treatment, the ones contg. metallic elements, fluorine-contg. compds. or the like can be used. Then, each electrode pair is applied with a pulse forming-electric field from a high pressure pulse power source part 10. Relating to this electric field, the voltage is sharply rised so that voltage rising time is $\leq 100 \mu s$, and by regulating the electric field intensity to 1 to 100 kV/cm, glow discharge plasma is generated.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29873

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|------|------------------|
| C 2 3 C 16/50 | | C 2 3 C 16/50 |
| 16/54 | | 16/54 |
| D 0 6 M 10/06 | | D 0 6 M 10/06 |
| H 0 1 L 21/203 | | H 0 1 L 21/203 Z |
| H 0 5 H 1/46 | | H 0 5 H 1/46 M |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-186314

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月11日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 積層膜の形成方法及びその形成装置

(57) 【要約】

【課題】 大気圧近傍の圧力の下で、基材表面に各種の異なる薄膜を連続的に高速に堆積した積層膜を形成する方法とその形成装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極が複数組隣接され、各組毎の対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、各組の対向電極間に電圧立ち上がり時間が100 μ s以下、電界強度が1~100 kV/cmのパルス化された電界を印加することにより、グロー放電プラズマを発生させ、前記複数組の対向電極間に、基材を連続して通過させることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極が複数組隣接され、各組毎の対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、各組の対向電極間に電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $1\sim 100\text{kV/cm}$ のパルス化された電界を印加することにより、グロー放電プラズマを発生させ、前記複数組の対向電極間に、基材を連続して通過させることを特徴とする積層膜の形成方法。

【請求項 2】 パルス化された電界に於いて、周波数が $0.5\sim 100\text{kHz}$ 、パルス継続時間が $1\sim 1000\mu\text{s}$ となされていることを特徴とする請求項 1 に記載の積層膜の形成方法。

【請求項 3】 高電圧直流を供給可能な直流電圧供給部、並びに、ターンオン時間及びターンオフ時間が 50ns 以下である半導体素子により当該高電圧直流を高電圧パルスに変換するパルス制御部から構成される高電圧パルス電源によりパルス化された電界を印加することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の積層膜の形成方法。

【請求項 4】 複数組の対向電極のいずれか 1 組以上に導入される処理用ガスが、金属元素含有ガスを含むことを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載の積層膜の形成方法。

【請求項 5】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置した対向電極が複数組隣接されてなり、前記複数組の対向電極間を基材が連続的に走行するようになされた基材走行部、各組毎に基材の走行方向と逆の方向から基材の走行速度以上のガス速度で処理用ガスを対向電極間に供給するための処理用ガス供給部、及び、対向電極間にパルス化された電界を印加するようになされている高電圧パルス電源を備えてなる積層膜の形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大気圧近傍の圧力下に於けるグロー放電プラズマを利用して、基材の表面に連続的に同種又は異種の薄膜を堆積させた積層膜の形成方法、及び、その形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック、金属、紙、繊維などからなる基材は、家庭用、工業用材料として広く利用されているが、その表面に電気特性、光学特性、機械特性などの特定の機能が付与されれば、その用途が更に拡大され、又、大きな付加価値を有するようになる。

【0003】 従来より、基材の表面に特定の機能を付与方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビーム法、イオンプレーティング法、減圧下でのグロー放電を利用したプラズマ CVD 法などが知られている。しかし、これらの方法は、いずれも真空系で行われ、真空チャンバー、大型真空ポンプなど大がかりな設

備が必要であり、製造には各種の限界がある。

【0004】 長尺基材の表面に薄膜を真空系で形成するには、製造にバッチ方式と連続方式の 2 種類がある。バッチ方式に於いては、薄膜形成が減圧・閉鎖系で行われ、基材を長尺に巻いたロールを真空チャンパーに入れ、この中でロールから基材を巻き出しながら表面に薄膜が成膜される。この方式では、原料の搬入や製品の搬出ごとに、真空の解除と形成を繰り返さなくてはならず、設備の大きさにより、基材ロールの直径、薄膜原料などの容量に限界があるので、生産効率も悪くなる。

【0005】 連続方式に於いては、減圧状態を得るために差動排気方式を用い、大気圧から減圧下へ徐々に排気を行って、薄膜の成膜に必要な真空度を連続的に保持した空間中で薄膜が形成される。この方式は、ロール基材の搬入や原料補充は容易であるが、薄膜形成装置内への空気の流入以上に排気を行って真空度を保持する必要があるため、大容量の真空ポンプが必要となり、設備の巨大化は避けられない。

【0006】 又、一つの基材に複数の機能を付与したり、より高度な機能を添加する場合は、複数種の薄膜を積層する試みがなされている。しかし、工業的に多層膜を形成する場合は、バッチ方式では、真空の形成－薄膜の成膜－真空の解除のサイクルを、層の種類毎に、繰り返さなくてはならないため、極めて非能率的で、現実的ではない。又、連続方式では、単層でも大規模な設備が必要であり、多層膜形成のプロセスの導入は困難である。更に、連続方式は、設備投資上、少量多種の対応が困難であり、基材に特定機能を個々に付加する用途への対応などは極めて困難であった。

【0007】 上述のような積層膜を形成する方法は、種々の提案がなされ、例えば、特開平 2-181701 号公報、特開平 3-518202 号公報には、真空蒸着法に於いて、電子銃の入射角度や蒸着ロールと蒸着源との角度を制御して、基材の表面に積層膜を形成する方法が提案されているが、差動排気方式を用いた連続方式に変わりはなく、実施するには設備投資が過大となり過ぎるので、極めて非能率的であることを承知しながら、バッチ方式を採用せざるを得なかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述のような問題を解消するためになされたものであり、大気圧近傍の圧力の下で、基材表面に各種の異なる薄膜を連続的に高速に堆積した積層膜を製造する方法とその連続製造装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本願の請求項 1 に記載の発明（以下、第 1 発明という）の積層膜の形成方法は、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極が複数組隣接され、各組毎の対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、各組の対向電

極間に電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $1\sim 100\text{kV/cm}$ のパルス化された電界を印加することにより、グロー放電プラズマを発生させ、前記複数組の対向電極間に、基材を連続して通過させることを特徴とする。

【0010】本願の請求項2に記載の発明（以下、第2発明という）の積層膜の形成方法は、第1発明のパルス化された電界に於いて、周波数が $0.5\sim 100\text{kHz}$ 、パルス継続時間が $1\sim 1000\mu\text{s}$ となされていることを特徴とする。

【0011】本願の請求項3に記載の発明（以下、第3発明という）の積層膜の形成方法は、第1発明又は第2発明のパルス化された電界に於いて、高電圧直流を供給可能な直流電圧供給部、並びに、ターンオン時間及びターンオフ時間が 500ns 以下である半導体素子により当該高電圧直流を高電圧パルスに変換するパルス制御部から構成される高電圧パルス電源によりパルス化された電界を印加することを特徴とする。

【0012】本願の請求項4に記載の発明（以下、第4発明という）の積層膜の形成方法は、第1発明、第2発明又は第3発明に於いて、複数組の対向電極のいずれか1組以上に導入される処理用ガスが、金属元素含有ガスを含むことを特徴とする。

【0013】本願の請求項5に記載の発明（以下、第5発明という）の積層膜の形成装置は、少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置した対向電極が複数組隣接されてなり、前記複数組の対向電極間を基材が連続的に走行するようになされた基材走行部、各組毎に基材の走行方向と逆の方向から基材の走行速度以上のガス速度で処理用ガスを対向電極間に供給するための処理用ガス供給部、及び、対向電極間にパルス化された電界を印加するようになされている高電圧パルス電源を備えてなる。

【0014】上記発明に於いて、第1発明～第4発明は、積層膜を形成する方法に関するものであり、第5発明は、積層膜を形成するための形成装置に関するものである。従って、上記発明の形成方法とその形成装置は、相互に緊密に関連した共通項目を有しているので、両者を纏めて本発明と呼び、区別する必要がある時は、本発明の方法、又は、本発明の装置と呼ぶことにする。

【0015】本発明を概説する。少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極が複数組隣接され、各組毎に同種又は異種の処理用ガスが対向電極間に導入されて、大気圧近傍の圧力となされた状態で、各組の対向電極に所定のパルス電界が印加されることにより、前記処理用ガスに依存したグロー放電プラズマが発生し、このグロー放電プラズマ中を通過する基材に薄膜が形成される。ここで、複数組の対向電極間に基材を連続して走行させることにより、各組の処理用ガスに依存した薄膜が順次連続的に堆積されて、積層膜が形成される。

【0016】従って、各組の対向電極が収納されている領域は、それぞれ独立した小単位の放電プラズマ処理装置を構成し、該装置に処理用ガスが大気圧近傍の圧力となるように供給され、基材は公知の方法により、対向電極間の空間を連続的に走行させられ、順次、次の小単位の放電プラズマ処理装置に導入される。上述の様に、各小単位の放電プラズマ処理装置は、基材が連続して走行できるように複数組隣接して設置され、装置内は大気圧近傍の圧力下で処理が行われる。基材の導入口、排出口は、気体の漏れを許容しう程度の機密状態にシールされていれば良く、真空系で行う処理のような大がかりな排気装置は必要としない。

【0017】以下、上記各小単位の放電プラズマ処理装置について、説明する。本発明に於いて、大気圧近傍の圧力下とは、 $13.3\sim 106.4\text{kPa}$ の圧力下を意味し、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $93.1\sim 103.74\text{kPa}$ の範囲が好ましい。

【0018】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ネオン等の特定のガス以外は、安定したプラズマ放電状態が保持されずに、瞬時にアーク放電状態に移行することが知られている。しかし、パルス化された電界を印加すると、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現し、安定してグロー放電プラズマ（以後、単に放電プラズマという）を発生させることができる。

【0019】本発明の特定のパルス化された電界を印加する方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わず放電プラズマを発生させることが可能である。従来より、放電プラズマを利用する処理は、公知の低圧条件下でも、特定のガス雰囲気下でも、外気から遮断された密閉容器内で行うことが必須であったが、本発明によれば、開放系でも、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系でも実施でき、且つ、高密度のプラズマ状態を実現できる。

【0020】本発明に於いて、電界強度が $1\sim 100\text{kV/cm}$ で、立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下という、急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よく励起する。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、即ち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際には既に電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることに相当し、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多くなり、プラズマ密度が高くなることになる。

【0021】本発明の製造方法は、対向電極が複数組隣接して配置され、該対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置されている装置に於いて行われる。従って、本発明の各小単位の放電プラズマ処理装置は、上記条件を満足すれば、全ての対向電極の固体誘電体の配置が同一である必要はない。放電プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極の間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間空間である。

【0022】電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0023】固体誘電体としては、電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、且つ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じる。

【0024】固体誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0025】固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.05~4mmであることが好ましい。厚過ぎると、放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄過ぎると、電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生する。

【0026】又、固体誘電体は、比誘電率が2以上(25°C環境下、以下同)であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。更に、高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は、特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、酸化チタニウム5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物皮膜、又は、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなり、その被膜の厚みが10~1000μmであるものを用いることが好ましい。

【0027】電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決

定されるが、1~50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の距離が小さ過ぎて、基材などを通過させることが難しく、50mmを超えると、均一なグロー放電プラズマを発生させることが困難となる。

【0028】本発明に於いては、上記電極間に印加される電界がパルス化されたものであり、電圧立ち上がり時間が100μs以下、電界強度が1~100kV/cmとなされていることを特徴とする。

【0029】図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(A)、(B)はインパルス型、波形(C)は方形波型、波形(D)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加する、いわゆる片波状の波形を用いてもよい。

【0030】本発明に於けるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。パルスの立ち上がり時間が100μsを超えると、放電状態がアークに移行し易く不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を期待できなくなる。又、立ち上がり時間は早い方がよいが、常圧でプラズマが発生する程度の大きさの電界強度を有し、且つ、立ち上がり時間が早い電界を発生させる装置には制約があり、現実的には40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは困難である。立ち上がり時間は、50ns~5μsがより好ましい。尚、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間を意味する。

【0031】又、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100μs以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、例えば、本発明の実施例で使用した電源装置では、立ち上がり時間と立ち上がり時間が同じ時間に設定できる。

【0032】更に、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。

【0033】パルス電界の周波数は、0.5kHz~100kHzであることが好ましい。0.5kHz未満であると、プラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生し易くなる。より好ましくは、1kHz以上であり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0034】又、上記パルス電界に於けるパルス継続時間は、1~1000μsであることが好ましい。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えると、アーク放電に移行し易くなる。より好ましくは、3μs~200μsである。ここで、一つのパルス継続時間とは、図2中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界に於ける、パルスが

連続する時間を言う。図2(a)のような間欠型のパルスでは、パルス継続時間はパルス幅時間と等しいが、図2(b)のような波形のパルスでは、パルス幅時間とは異なり、一連の複数のパルスを含んだ時間を言う。

【0035】更に、放電を安定させるためには、放電時間1ms内に、少なくとも1 μ s継続するOFF時間を有することが好ましい。

【0036】上記放電は電圧の印加によって行われる。電圧の大きさは適宜決められるが、本発明においては、電極間の電界強度が1~100kV/cmとなる範囲にする。1kV/cm未満であると処理に時間がかかり過ぎ、100kV/cmを超えるとアーク放電が発生し易くなる。又、パルス電圧の印加において、直流を重畳してもよい。

【0037】図3に、このようなパルス電界を印加する際の電源のブロック図を示す。更に、図4に、電源の等価回路図を示す。図4にSWと記されているのはスイッチとして機能する半導体素子である。上記スイッチとして500ns以下のターンオン時間及びターンオフ時間を有する半導体素子を用いることにより、上記のような電界強度が1~100kV/cmであり、且つ、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が100 μ s以下であるような高電圧、且つ、高速のパルス電界を実現することができる。

【0038】以下、図4の等価回路図を参照して、電源の原理を簡単に説明する。+Eは、正極性の直流電圧供給部、-Eは、負極性の直流電圧供給部である。SW1~4は、上記のような高速半導体素子から構成されるスイッチ素子である。D1~4はダイオードを示している。I₁~I₄は電流の流れ方向を表している。

【0039】第一に、SW1をONにすると、正極性の負荷が電流I₁の流れ方向に充電する。次に、SW1がOFFになってから、SW2を瞬時にONにすることにより、充電された電荷が、SW2とD4を通過してI₃の方向に充電される。また次に、SW2がOFFになってから、SW3をONにすると、負極性の負荷が電流I₂の流れ方向に充電する。次に、SW3がOFFになってから、SW4を瞬時にONにすることにより、充電された電荷が、SW4とD2を通過してI₄の方向に充電される。上記一連の操作を繰り返し、図5の出力パルスを得ることができる。表1にこの動作表を示す。

【0040】

【表1】

| | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| SW1 | OFF | ON | OFF | OFF | OFF |
| SW2 | OFF | OFF | ON | OFF | OFF |
| SW3 | OFF | OFF | OFF | ON | OFF |
| SW4 | OFF | OFF | OFF | OFF | ON |

【0041】この回路の利点は、負荷のインピーダンス

が高い場合であっても、充電されている電荷をSW2とD4又はSW4とD2を動作させることによって確実に放電することができる点、及び、高速ターンオンのスイッチ素子であるSW1、SW3を使って高速に充電を行うことができる点にあり、このため、図5のように立ち上がり時間、立ち下がり時間の非常に早いパルス信号を得ることができる。

【0042】上記の方法により得られる放電に於いて、対向電極間の放電電流密度は、0.2~300mA/cm²となされていることが好ましい。

【0043】上記放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間に於ける電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値を言い、電極として平行平板型のものを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。本発明では電極間にパルス電界を形成するため、パルス状の電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピークピーク値を、上記の面積で除した値をいう。

【0044】大気圧近傍の圧力下でのグロー放電では、下記に示すように、放電電流密度がプラズマ密度を反映し、積層膜の製造を左右する値であることが、本発明者らの研究により明らかにされており、電極間の放電電流密度を前記した0.2~300mA/cm²の範囲とすることにより、均一な放電プラズマを発生して良好な積層膜の製造結果を得ることができる。

【0045】本発明に使用される基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイト、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、特に限定されるものではないが、連続して処理を行うので、板状、フィルム状、パイプ状など長尺型の基材に適している。

【0046】本発明に於いて、放電プラズマ発生空間に存在する気体（以下、処理用ガスと呼ぶ）の選択により任意の薄膜の積層が可能である。

【0047】処理用ガスとしては、フッ素含有化合物ガスを用いることによって、基材表面にフッ素含有基を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得ることができる。

【0048】フッ素元素含有化合物としては、6フッ化プロピレン(CF₃CF₂CF₂)、8フッ化シクロブタン(C₄F₈)等のフッ素-炭素化合物が挙げられる。安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を生成しない6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタンを用いる。

【0049】又、分子内に親水性基と重合性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を堆積させることもできる。上記親水性

基としては、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級若しくは2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。又、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水性重合膜を堆積が可能である。

【0050】上記モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルコール、アリルアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステルなどが挙げられ、これらの少なくとも1種が使用できる。

【0051】又、処理用ガスとして、金属含有ガスが好適に使用できる。金属としては、例えば、Al、Sb、As、Bi、B、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Au、In、Ir、Hf、Fe、Pb、Li、Na、Mg、Mn、Hg、Mo、Ni、P、Pt、Po、Rh、Se、Si、S、Ta、Te、Sn、Ti、W、V、Y、Zr、Zn等の金属が挙げられ、該金属を含有するガスとしては、金属有機化合物、金属ハロゲン化合物、金属水素化合物、金属ハロゲン化合物、金属アルコキシド等の処理用ガスが挙げられる。

【0052】具体的には、金属がSiである場合を例にとって説明すると、テトラメチルシラン $[Si(CH_3)_4]$ 、ジメチルシラン $[Si(CH_3)_2H_2]$ 、テトラエチルシラン $[Si(C_2H_5)_4]$ 等の有機金属化合物；4フッ化珪素 (SiF_4) 、4塩化珪素 $(SiCl_4)$ 、2塩化珪素 (SiH_2Cl_2) 等の金属ハロゲン化合物；モノシラン (SiH_4) 、ジシラン (SiH_3SiH_3) 、トリシラン $(SiH_3SiH_2SiH_3)$ 等の金属水素化合物；テトラメトキシシラン $[Si(OCCH_3)_4]$ 、テトラエトキシシラン $[Si(OC_2H_5)_4]$ 等の金属アルコキシド等が挙げられ、必要に応じて、他の金属を含めこれらの少なくとも1種が使用できる。上記の金属含有ガスに於いて、安全性を考慮して、金属アルコキシドや金属ハロゲン化合物などの常温、大気中で発火、爆発など危険性がないものが好ましく、腐食性、有害ガスの発生点から、金属アルコキシドが好適に使用される。

【0053】上記の金属含有ガスが気体であれば、放電空間にそのまま導入することができるが、液体、固体状であれば、気化装置を経て放電空間に導入すればよい。

【0054】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガス単独の雰囲気よりも、希釈ガスで薄められた雰囲気中で処理を行うことが好ましい。希釈ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられ、これらの少なくとも1種が

使用される。又、希釈ガスを用いる場合、処理用ガスの割合は1~10体積%であることが好ましい。

【0055】尚、上述したように、雰囲気ガス（処理用ガス）としては電子を多く有する化合物のほうがプラズマ密度を高め高速処理を行う上で有利である。そのため、アルゴン及び／又は窒素が、入手が容易で、安価であり、処理速度も高速に行える点で好適である。

【0056】図6に本発明の積層膜の連続製造を行う装置の一例を示して、以下、本発明の製造方法を具体的に説明する。図6に示される様に、本発明の装置は、主として、高電圧パルス電源部10、複数の小単位の放電プラズマ処理装置20、21、22、23、巻出ロール80及び引取ロール81から構成され、各小単位の放電プラズマ処理装置20、21、22、23は、それぞれ、上部電極30、31、32、33、下部電極40、41、42、43、処理用ガス供給部50、51、52、53、固体誘電体70、71、72、73、74、75、76、77から構成されている。

【0057】尚、図6の点線部分は、小単位の放電プラズマ処理装置が、複数個配置されていることを示しているが、図6では、説明の都合上、全ての小単位の放電プラズマ処理装置を4個の小単位の放電プラズマ処理装置20、21、22、23で代表させ、上部下部電極、固体誘電体、処理用ガス供給部等はこれに対応させた符号が付してある。又、固体誘電体については、70~73が下部電極40~43に、74~77が上部電極30~33に装着された固体誘電体を示し、対向電極の少なくとも一方に装着されていることが必要である。

【0058】各種の処理用ガス90~93は、隣接した各小単位の放電プラズマ処理装置20~23の対向電極（即ち、30/40、31/41、32/42、33/43）間毎に大気圧近傍の圧力下で、目的に応じて、任意の種類が選択されて導入され、各電極に上述の条件によるパルス化された電界が印加されて、処理用ガスの種類に応じた放電プラズマが発生させられ、これに基材60が接触させられて、各種の薄膜が基材の上に堆積され、多層の積層膜61が形成される。各小単位の放電プラズマ処理装置に導入される処理用ガスの種類は、目的により異なり、同種であっても、異種であっても構わない。

【0059】各組毎の対向電極間に導入する処理用ガスは、公知の方法で導入できるが、基材の表面に均一に且つ効果的に薄膜を形成・堆積させるために、基材の走行方向と逆の方向から大気圧近傍の圧力下で処理用ガスを連続的に基材の走行速度以上のガス速度で接触させるようにすることが好ましい。

【0060】従って、処理用ガス供給部は、基材の走行方向と逆の方向から所望の処理用ガスを連続的に基材の走行速度以上のガス速度で接触させるように配設したガス流発生機構を有している。ガス流発生機構としては、

10

20

30

40

50

スリットやノズル状のガス供給器によって処理用ガスを吹き出す方法、基材処理面に対向する電極に所望の方向に処理用ガスを供給する孔を設けてこれを吹き出す方法、ポンプ、ブローア、送風機を用いて電極間に供給・循環する方法等が挙げられる。

【0061】具体的に例示すれば、処理用ガス供給部50、51、52、53は、図6に示される様に配置され、処理用ガスが基材の走行方向と逆方向から供給される。又、処理用ガスの供給方法として、図7に示される様に、小単位の放電プラズマ処理装置毎に、処理用ガス90がターボブローア100によって、基材の走行速度以上のガス速度で接触させると同時に循環させる構成にしてもよい。

【0062】本発明に於いて、図6に示されるように、高電圧パルス電源部10は、各小単位の放電プラズマ処理装置の電源に共通に使用されているが、本発明の方法に於いて、放電プラズマを発生させる条件を満足する限り、個々に独立した電源を使用しても何ら構わない。

【0063】

【作用】本発明の積層膜の形成方法は、上述で説明したように、異なる種類のガス組成の雰囲気中で、圧力が大気圧近傍になるように制御させた領域を複数箇所設け、この各領域にパルス化された電界を印加して、安定的した高密度プラズマを発生させると同時に、基材をこの各領域に順次連続的に供給して、該基材の表面に各種の薄膜を堆積させて積層膜を形成する方法であるので、上記領域のガスの種類を変えることにより、ガスの種類に対応した各種の特性をもつ複数の薄膜を、同時に高速で連続的に積層させることができる。

【0064】又、本発明の積層膜の形成装置は、上述のように構成されているので、常圧で処理を行うことができ、大型の真空ポンプや大型の減圧容器が不要で、従来のような大型の設備を要しない。従って、基材の供給、基材の変更、ガス組成の変更が自由にでき、各種の積層膜の製造を経済的に行うことができる。

【0065】

【発明の実施の形態】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、以下の実施例では、図4の等価回路図による高電圧パルス電源（ハイデン研究所社製、半導体素子：IXYS社製、型番IXBH40N160-627Gを使用）を用いた。

【0066】実施例1

4個の小単位の放電プラズマ処理装置を隣接して有する装置（図6に示す装置の内、点線部分を除いたもの）に於いて、処理用ガス供給部50～53として、スリット状のガス吹き出し口を有するものを用い、積層膜の形成装置とした。尚、小単位の放電プラズマ処理装置の上部電極30～33、下部電極40～43は、共に、幅350×長さ150mmのサイズで、両電極の対向面に固体誘電体70～77として、肉厚1.5mmの酸化アルミニウムを溶射法でコーティングしたものを使用した。

【0067】基材60は、厚み50μm、幅300mmのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製ルミラーT50、接触角70度、以下、PETフィルムと呼ぶ）を使用した。

【0068】上記の積層膜の形成装置に、基材60のPETフィルムを巻出ロール80、巻取ロール81を介して、走行速度：10m/minで、各小単位の放電プラズマ処理装置に導入し、表2に示す諸条件（処理用ガス組成、総流量、電界波形、立ち上がり時間、波高値、周波数、パルス継続時間、放電電流密度）で、放電プラズマで励起した処理用ガスをPETフィルムの片面に接触させて、積層膜を形成した。

【0069】尚、処理用ガスは、処理用ガス供給部50～53から各電極間に、それぞれ、総流量30SLMで導入した。処理用ガス供給部50、52には4体積%のテトライソプロポキシシタネート〔Ti(i-OPr)₄〕を含む窒素ガス、処理用ガス供給部51、53には2体積%のテトラエトキシシラン〔Si(OC₂H₅)₄〕と2体積%の酸素ガスを含む窒素ガスを使用して、PETフィルムへの積層順に第1層～第4層と数え、第1層と第3層には、酸化チタン(TiO₂)の薄膜、第2層と第4層には、酸化珪素(SiO₂)の薄膜を積層して、PETフィルムの4層積層膜を形成した。

【0070】得られた積層膜の各層の屈折率、及び、膜厚をエリブソメーター（溝尻光学工業所社製、BVA-36VW）を用いて測定し、結果を表2に纏めた。更に、上記PETの4層積層膜の反射率を分光光度計（日立製作所製、U-3000）で測定した所、可視光線平均（波長400～700nm）反射率が、PETフィルム単独が約7%であるのに対し、0.2%であったので、反射防止機能が付与されていることが明らかとなった。

【0071】

【表2】

| | 積層する順序 | 積層膜の種類 | 処理用ガス | 総流量SLM | 電界波形 | 立ち上がり時間 | 波高値kV | 周波数kHz | パルス継続時間 | 放電電流密度mA/cm ² | 屈折率 | 膜厚nm |
|------|--------|--------|-------|--------|--------|---------|-------|--------|---------|--------------------------|------|------|
| 実施例1 | 第1層 | 酸化チタン | a | 30 | インパルス型 | 1μs | 23 | 8 | 100μs | 38 | 2.13 | 95 |
| | 第2層 | 酸化珪素 | b | 30 | | 1 | 19 | 8 | 100 | 41 | 1.44 | 128 |
| | 第3層 | 酸化チタン | a | 30 | | 1 | 23 | 8 | 100 | 38 | 2.13 | 95 |
| | 第4層 | 酸化珪素 | b | 30 | | 1 | 19 | 8 | 100 | 41 | 1.44 | 128 |
| 実施例2 | 第1層 | 酸化チタン | a | 30 | インパルス型 | 1μs | 23 | 8 | 100μs | 38 | 2.13 | 95 |
| | 第2層 | 酸化珪素 | b | 30 | | 1 | 19 | 8 | 100 | 41 | 1.44 | 128 |
| | 第3層 | 酸化錫 | c | 30 | | 1 | 25 | 10 | 100 | 27 | 1.67 | 82 |
| | 第4層 | 酸化珪素 | b | 30 | | 1 | 19 | 8 | 100 | 41 | 1.44 | 128 |
| 比較例1 | 第1層 | 酸化チタン | d | 30 | サイン型 | | 23 | 15 | | 11 | 1.98 | 12 |
| | 第2層 | 酸化珪素 | e | 30 | | | 19 | 15 | | 9 | 1.41 | 9 |
| | 第3層 | 酸化チタン | d | 30 | | | 23 | 15 | | 11 | 1.98 | 12 |
| | 第4層 | 酸化珪素 | e | 30 | | | 19 | 15 | | 9 | 1.41 | 9 |

(注) a: 4%Ti (i-OPr)₄/N₂
 b: 2%Si (O-C₂H₅)₄+2%O₂/N₂
 c: 1%Sn (CH₃)₄+4%O₂/N₂

d: 4%Ti (i-OPr)₄/He
 e: 2%Si (O-C₂H₅)₄+2%O₂/He

【0072】実施例2

第3層の薄膜を酸化錫 (SnO₂) にするために、処理用ガス供給部52に、1体積%の4メチル錫 [Sn (C₂H₅)₄] と4体積%の酸素ガスを含む窒素ガスを導入し、上部電極32と下部電極42の電極間に表2に示す諸条件のパルス化電界を印加して放電プラズマ発生させた以外は、実施例1と同様にして積層膜を製造した。

【0073】得られた第3層目の積層膜の表面抵抗値を測定した所、10⁸Ω/□であり、帯電防止機能と反射防止機能 (反射率: 0.3%) を有した積層膜であった。又、表2に示した様に、第1層の酸化チタン膜、第2層と第4層の酸化珪素膜は、実施例1と同じ屈折率、膜厚を有していた。

【0074】比較例1

実施例1に使用した連続製造装置の対向電極間に、sin波の連続電界を印加した所、実施例1の処理用ガスのガス雰囲気下では、均一な放電プラズマが発生しなかった。そのため、希釈ガスの窒素ガスをヘリウムガス (He) に変え、このヘリウムガス大気圧雰囲気中で、実施例1と同様にして、積層膜の形成を行った。得られた薄膜は、表面がべたついており、強固な薄膜は得られなかった。得られた積層膜の屈折率、膜厚を表2に示す。

【0075】上述のように、本発明の積層膜の形成方法によれば、比較例に比べ、高密度のプラズマが得られるので、比較例と比べて、膜厚が大きい薄膜が得られており、生成速度も早く、良質の積層膜が形成できる。

【0076】

【発明の効果】本発明の積層膜の形成方法は、上述のように構成されているので、大気圧近傍の圧力下で、目的に応じて処理用ガスを選択することにより、基材の表面に高速で且つ連続的に各種の機能を有する薄膜を積層することができる。従って、本発明の方法を用いて、反射

防止膜、光選択透過膜、赤外線反射膜、帯電防止膜、電磁波シールド膜、半導体デバイス材料など各種機能膜の製造に利用できる。

【0077】又、本発明の積層膜の連続製造装置は、従来の様に、減圧系にする必要がないので、大型の排気装置が不要であり、原料や製品の搬入・搬出が容易となるので、生産操作性、生産設備の経済性の点から、極めて有用である。

【0078】

【図面の簡単な説明】

【図1】 パルス電界の例を示す電圧波形図である。

【図2】 パルス継続時間の説明図である。

【図3】 パルス電界を発生させる電源のブロック図である。

【図4】 パルス電界を発生させる電源の等価回路図である。

【図5】 パルス電界の動作表に対応する出力パルス信号の図である。

【図6】 本発明の積層膜の連続製造装置の一例である。

【図7】 小単位の放電プラズマ処理装置に於けるガス流発生機構の一例を示す図である。

【符号の説明】

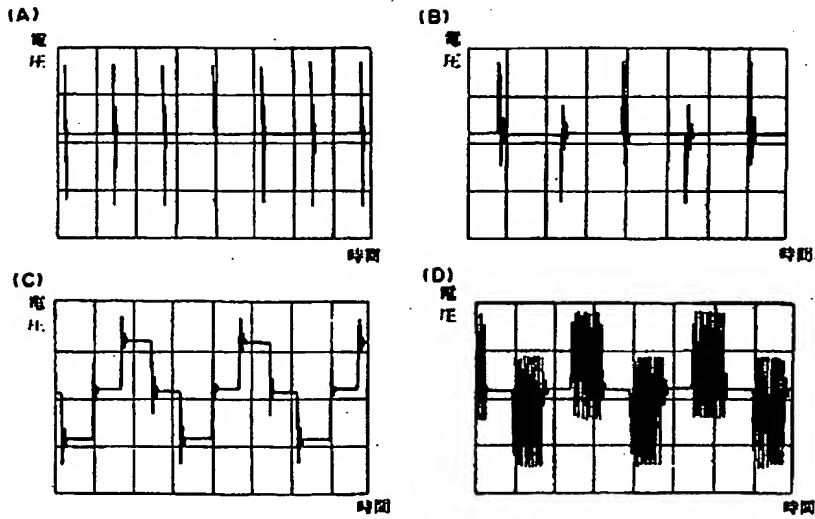
10 高電圧パルス電源部
 20、21、22、23 小単位の放電プラズマ処理装置
 30、31、32、33 上部電極
 40、41、42、43 下部電極
 50、51、52、53 処理用ガス供給部
 60 基材
 61 積層膜
 70、71、72～77 固体誘電体

80
81

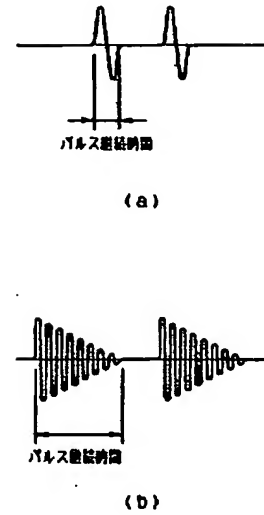
巻出ロール
引取ロール

90、91、92、93 処理用ガス
100 ターボブローア

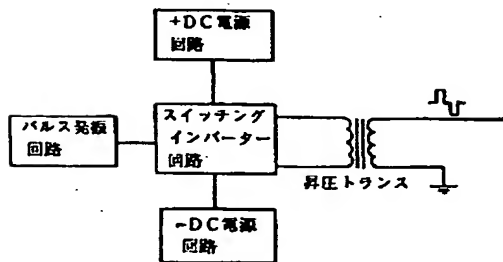
【図1】



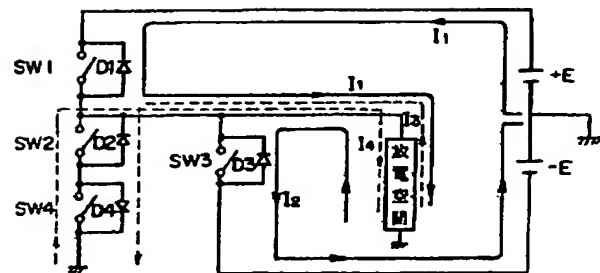
【図2】



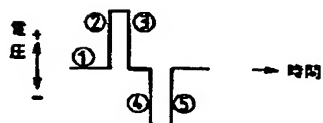
【図3】



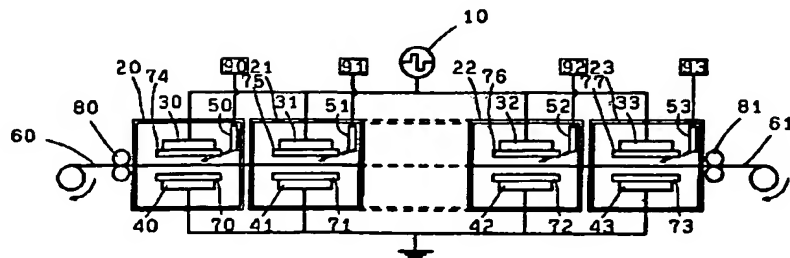
【図4】



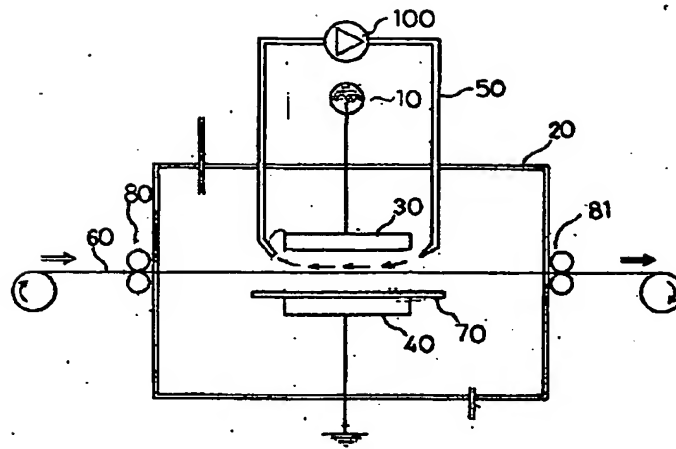
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// C 0 8 J 7/00

H 0 1 L 21/31

識別記号

3 0 6

F I

C 0 8 J 7/00

H 0 1 L 21/31

D 0 6 M 10/00

3 0 6

C

G